

文章编号 :0253-9721(2006)11-0075-04

高取代 CMC 用作活性染料印花糊料

李丽,范雪荣,王强

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室,江苏 无锡 214122)

摘要 为使 CMC 用作活性染料的印花糊料,测试了高取代 CMC 的流变性能、印制性能等,并与传统活性印花糊料海藻酸钠进行比较。研究表明:高取代 CMC 成糊率高,具有良好的储存稳定性;其流变性决定了它比海藻酸钠更适合用作亲水性纤维纺织品的精细花纹印花,且其实际印花效果可与海藻酸钠媲美,可以代替海藻酸钠作为活性染料的印花糊料。

关键词 羧甲基纤维素;印花糊料;活性染料印花;取代度;流变性能;印制性能

中图分类号:TS194.23 文献标识码:A

High substituted CMC used as the thickening agent for reactive dye printing

LI Li, FAN Xue-rong, WANG Qiang

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education,
Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract In an attempt to use carboxymethyl cellulose (CMC) as the thickening agent for reactive dye printing, the properties of high substituted CMC such as the rheological behavior and printing performance were tested and compared with those of the traditional thickener sodium alginate. The research results demonstrated that high substituted CMC has the advantages of high yield of forming thickening agent and good stock stability. Owing to its rheological behavior, it is more suitable for fine pattern printing of hydrophilic textiles than sodium alginate, and the printed effect was comparable to that of sodium alginate. High substituted carboxyl methyl celluloses are good substitution for sodium alginate for reactive dye printing.

Key words carboxymethyl cellulose; printing thickener; reactive dye printing; substitute degree; rheological behavior; printing property

印花糊料是一种在印花色浆中起增稠作用的高分子化合物,能溶于水或在水中充分溶胀、分散而形成稠厚的胶体溶液,作为印花色浆的主要成分,在很大程度上决定了印花织物的色光、表面给色量、花型轮廓清晰度、印制均匀性以及织物的手感等^[1],是影响印制效果的一个重要因素。自活性染料印花问世以来,国内外普遍采用海藻酸钠作为印花糊料,但是,海藻酸钠不耐强酸、强碱和重金属离子;易霉变,储存稳定性差;原糊的结构黏度较低,接近于牛顿流体的流变性能,不利于圆(平)网印花,特别是高目数网印;用于平网印花流动性较大,存在渗透性、透网性、得色量、鲜艳度不够理想等缺陷,因此其应用受到一定的限制。近年来,海藻酸钠的货源开始紧

张,价格攀升,为此,研制一种性能好、价格低的新糊料替代海藻酸钠用作活性印花的糊料,是印染行业急需解决的问题^[2]。

在寻找海藻酸钠替代品的过程中,合成糊料、改性淀粉和瓜尔豆胶成为国内外相关研究的焦点,而羧甲基纤维素却少有人问津。影响羧甲基纤维素使用性能的一个重要因素就是它的取代度,取代度是指连接在每个纤维素单元上羧甲基钠基团的平均数量。目前可用作糊料的商品化羧甲基纤维素产品大多是低取代度产品,取代度一般为 0.6~0.8,分子中仍存在大量的活泼羟基,易与活性染料发生反应,不适用于活性染料印花,因此,人们忽视了羧甲基纤维素作为活性染料印花糊料的应用潜力。事实上,在

收稿日期:2006-02-22 修回日期:2006-06-01

作者简介:李丽(1983-),女,硕士生。主要研究方向为印染助剂的开发和应用。

取代度较高(≥ 1)时,羧甲基纤维素可以用作活性染料的印花糊料。本文主要研究取代度在 1.3 以上的 CMC 糊料的流变性能以及对活性染料印花的适用情况,以期实现取代海藻酸钠用于活性染料印花的目的。

1 实验部分

1.1 材料

织物:纯棉平纹织物,纱线线密度 $14.5 \text{ tex} \times 2$,经密524根/10 cm,纬密284根/10 cm。

药品:高取代 CMC 是由芬兰诺维爱特(Noviant)公司提供的 Cellcosan 2000(取代度大于或等于 1.3)和 Cellcosan 4000(取代度大于或等于 1.3),这 2 种糊料的聚合度不同。海藻酸钠(Alginate)用来比较各项性能。用于印花的 3 种活性染料分别是活性红 K2BP、活性黄 K6G、活性翠蓝 KGL。色浆中除染料和糊料外,还有尿素、防染盐 S、小苏打等助剂。

仪器:NDF-1 型旋转黏度计,美国 Gretag Macbeth Color Eye 7000 A 型电子测色配色仪,高压汽蒸锅等。

1.2 实验方法

1.2.1 原糊和色浆的制备

原糊制备:将糊料与去离子水混合后不断搅拌 30 min,待其呈均匀透明状,静置过夜,使糊料充分膨化。

色浆制备:先用少量冷水将染料调成浆状,加入尿素及 80℃热水,充分搅拌使染料和尿素溶解,然后加入防染盐 S,溶解后将染液滤入原糊中搅拌均匀。最后用撒粉法将小苏打撒入色浆中,搅拌均匀^[3]。印花色浆处方:活性染料 2%,尿素 5%,防染盐 S 1%,小苏打 2%,原糊 50%(Cellcosan 2000、Cellcosan 4000、Alginate 的含固量分别为 4%、3%、5%),用水补足 100%。

1.2.2 基本性能测试

1) 成糊率测试采用 NDF-1 型旋转黏度计于 25℃ 30 r/min 测定不同含固量原糊的黏度 η 。

2) 流变性和触变性测试采用 NDF-1 型旋转黏度计于 25℃ 测定不同转速下含固量为 3% 的原糊黏度。PVID 值(印花黏度指数) = η_{60} / η_p , 其中 η_{60} 、 η_p 分别是转速为 60、6 r/min 时测得的原糊黏度。

3) 化学相容性是测试原糊与色浆中添加的化学药品的相容性。对于活性染料直接印花而言,即为原糊与尿素、小苏打的相容性。具体实验方法:在

50 g 原糊中加入 25 mL 蒸馏水,调匀后测得黏度值作为参比黏度。分别配制 15% 尿素溶液、6% 小苏打溶液、3% 防染盐 S 溶液。取一种配好的溶液 25 mL 加入到 50 g 原糊中,调匀测定黏度,同时在放置 4 h 和 3 d 后分别再测定其黏度,同时观察其性状变化。将测得各黏度与相应参比黏度比较,计算黏度变化的百分率^[4]。

4) 抱水性测试。称取原糊 25 g,加入 25 mL 蒸馏水,搅拌均匀。然后将 10 cm × 1 cm 的划有插入线标记的定量滤纸插入糊内,使糊面与刻度线一致。记录 30 min 后水上升的高度^[3]。

1.2.3 印制性能测试

印花工艺:调浆 → 印花 → 烘干(60℃) → 汽蒸(108℃, 5 min) → 冷水洗 → 热水洗 → 皂煮(合成洗涤剂 5 g/L, 沸煮 10 min) → 热水洗 → 冷水洗 → 晾干。

用电子测色配色仪测定印花织物花纹处的 K/S 值表示印制得色情况。 K/S 值越大,得色越深。由印花织物花纹处正反面的 K/S 值可计算渗透率^[4]:

$$\text{渗透率} = \frac{\text{反面 } K/S \text{ 值}}{\text{正面 } K/S \text{ 值}} \times 100\%$$

取待印织物烘干至恒重,记为 W_0 ,取刮印后织物烘干至恒重,记为 W_1 ,再经汽蒸、皂煮和水洗后烘干至恒重,记为 W_2 ,则:

$$\text{脱糊率} = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_0} \times 100\%$$

1.2.4 印花织物牢度测试

耐洗牢度按 GB/T 3921.3—1997 进行测试;耐摩擦牢度按 GB/T 3920—1997 进行测试;耐刷洗牢度按 GB/T 420—1997 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 高取代 CMC 的基本性能

2.1.1 成糊率

图 1 所示为 Cellcosan 2000、Cellcosan 4000 和海藻酸钠(Alginate)的成糊率曲线。3 种原糊的黏度均随原糊含固量的增大而增大。其中 Cellcosan 系列糊料的成糊率高于海藻酸钠。也就是说要得到相同的原糊黏度,所需高取代 CMC 的用量要比海藻酸钠小得多。这在实际印花过程中具有重要的意义,含固量低的原糊利于蒸化过程中染料从色浆向织物的转移。本文中用的高取代 CMC 的取代度在 1.3 以上,也就是每个纤维素单元环上平均至少有 1.3 个羧甲基钠基团,而海藻酸钠的单元环上只有 1 个,所

以 CMC 糊料大分子的静电斥力较大,从而形成较大的三维网格,网裹住更多的水分,宏观上表现出较大的黏度。而在相同含固量的情况下,Cellcosan 4000 的原糊黏度高于 Cellcosan 2000,这说明 CMC 原糊的黏度是随着聚合度的增大而增大的。

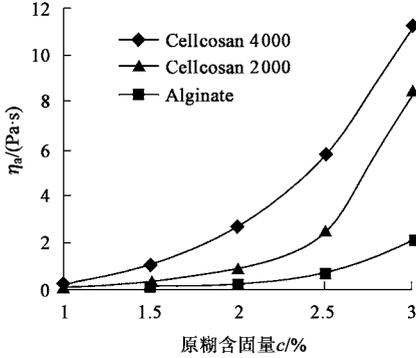


图 1 3 种糊料成糊率曲线

2.1.2 黏度曲线、流变曲线和 PVD 值

图 2、3 分别为 3% 含固量的各原糊的黏度曲线和流变曲线。由此可见,3 种原糊都是假塑性流体,其中 Cellcosan 2000、Cellcosan 4000 原糊的假塑性很明显,而海藻酸钠糊接近牛顿流体,其黏弹性比前两者差。

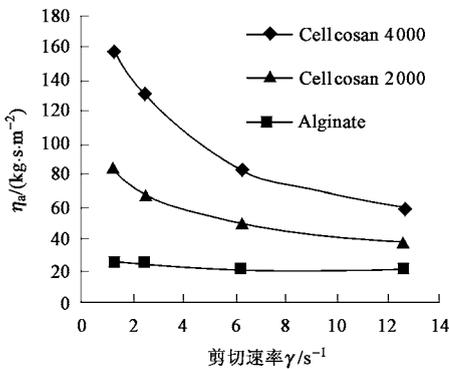


图 2 3% 含固量原糊的黏度曲线

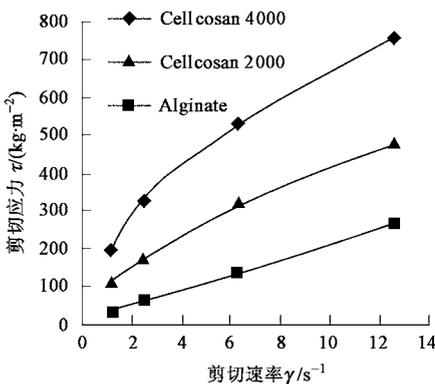


图 3 3% 含固量原糊的流变曲线

通过测试可知,含固量 3% 的 Cellcosan 2000、Cellcosan 4000 和海藻酸钠 3 种原糊的 PVD 值分别为 0.447、0.425、0.826。海藻酸钠的 PVD 值较高,结构黏度小,不适宜平网和手工印花,且用于印制线条或精细花纹时,难以获得令人满意的印制效果。而 Cellcosan 系列 PVD 值较低,结构黏度较大,适用于圆网、平网和手工印花,且容易印得清晰的花纹和线条。由此可以推断,Cellcosan 系列原糊较海藻酸钠更适合亲水性纤维纺织品的精细花纹印花。

2.1.3 原糊的抱水性

糊料在制糊过程中,随着糊料的溶胀,糊料高分子之间或分子链段交接处,由于分子间引力形成三维网状结构,除高分子链的水化层外,还网裹着大量水而成凝胶状,产生很高的结构黏度。这些在水化层和网裹着的水分是原糊结构中的水分,在织物上不会渗出,但如果糊料高分子形成的三维网状结构裹不住部分水分,就会使这部分水分游离出来,在织物的毛细管效应作用下,由这些水分的渗化造成染料随水分渗化,使印花花纹轮廓不清,花样模糊。

含固量 3% 的 3 种被测糊料的抱水性测试结果均在 0.3 cm 以内,符合印花糊料的要求。

2.1.4 原糊的化学相容性

印花用色浆中除含有原糊和染料以外,还存在一些印花助剂,如活性染料直接印花色浆中需要添加的助溶剂尿素、固色剂碳酸氢钠以及色光保护剂防染盐 S 等。这些助剂的存在会对原糊的性能产生一定程度的影响。表 1 列出了各原糊对化学药品的适应性,用黏度变化率来表示。由表 1 可知,Cellcosan 系列原糊对各类化学药品的适应性与海藻酸钠相近。

表 1 各原糊对化学药品的适应性

糊料类型	保留时间/h	黏度变化率/ %		
		尿素	防染盐 S	小苏打
Cellcosan 2000	0	6.62	- 6.91	- 9.20
	4	5.99	- 11.58	- 14.98
	72	- 1.54	- 27.83	- 39.65
Cellcosan 4000	0	3.21	- 15.99	- 4.85
	4	- 5.85	- 20.49	- 15.15
	72	- 34.91	- 42.45	- 44.70
Alginate	0	7.03	7.00	16.09
	4	0	6.37	6.76
	72	- 23.67	- 4.98	- 42.95

2.2 高取代 CMC 的印制性能

2.2.1 印花得色量和渗透性

采用活性红 K2BP、活性黄 K6G、活性翠蓝 KGL 3 种活性染料对平纹棉织物印花,印花织物正反面

的 K/S 值和渗透率如表 2 所示。

表 2 印制得色情况和渗透率

染料种类	糊料类型	图案处 K/S 值		渗透率/ %
		正面	反面	
活性红 K2BP (540 nm)	Cellcosan 2000	21.590	7.458	34.54
	Cellcosan 4000	22.804	7.675	33.66
	Alginate	22.140	5.414	24.45
活性黄 K6G (400 nm)	Cellcosan 2000	16.973	9.615	56.65
	Cellcosan 4000	18.530	5.929	32.00
	Alginate	18.114	5.972	32.97
活性翠蓝 KGL (680 nm)	Cellcosan 2000	68.547	38.647	56.38
	Cellcosan 4000	60.444	39.169	64.80
	Alginate	38.547	22.478	58.31

由结果可知,用 Cellcosan 系列糊料印花花纹得色情况与海藻酸钠糊料得色情况相近,渗透性优于海藻酸钠。

表 3 印花织物各项色牢度

染料种类	糊料类型	耐洗牢度/级		耐摩擦牢度/级		耐刷洗牢度/级
		原样变化	白布沾色	干摩	湿摩	原样变化
活性红 K2BP	Cellcosan 2000	4	4~5	4~5	4	4~5
	Cellcosan 4000	4	4~5	4~5	4	4~5
	Alginate	4	4~5	4~5	4	4~5
活性黄 K6G	Cellcosan 2000	4~5	5	5	5	4~5
	Cellcosan 4000	4~5	5	5	5	4~5
	Alginate	4~5	5	5	5	4~5
活性翠蓝 KGL	Cellcosan 2000	3~4	4	5	4~5	4
	Cellcosan 4000	3~4	4	5	4~5	4
	Alginate	3~4	4	5	4~5	4

3 结 论

经过各项性能测试可知,所选用的 2 种高取代 CMC 糊料作为活性染料印花糊料具有良好的性能。Cellcosan 系列糊料的成糊率高,其原糊表现出明显的假塑性,3%含固量原糊的 PVID 值在 0.4 左右,结构黏度较大,抱水性好,适用于圆网、平网和手工印花,比海藻酸钠更适合亲水性纤维纺织品的精细花纹印花。Cellcosan 系列糊料的实际印花效果也达到了海藻酸钠的水平,有望成为传统印花糊料海藻酸钠的替代品。

FZXB

2.2.2 脱糊率

对于印花工艺来说,印花糊料只是在印花过程中必用的物质,印花后必须将糊料洗除,否则将影响印花织物的手感,脱糊性越好,织物手感越柔软。脱糊性实验是了解糊料是否容易被洗除的一个测试手段。对于活性印花来说,脱糊性也可以在一定程度上反映糊料和活性染料的反应情况。

实验测得 Cellcosan 2000 的脱糊率较高,达到了 92.23%,而 Cellcosan 4000 的脱糊性与海藻酸钠相近,都是 75%左右。

2.2.3 印花织物各项色牢度

3 种活性染料印花织物的各项色牢度如表 3 所示,结果表明用高取代 CMC 糊料印花的色牢度与海藻酸钠糊料的色牢度基本一致,均达到了国家标准。

参考文献:

- [1] Perrin Akcakoca Kumbasar E, Martin Bide. Reactive dye printing with mixed thickeners on viscose [J]. Dyes and Pigments, 2000, 47: 189 - 199.
- [2] 康跃惠,郝军,侯彦平,等. 活性染料印花用增稠剂 RPT 的研制、性能和应用[J]. 印染助剂, 2000, 17(6): 4 - 9.
- [3] 金咸穰. 染整工艺实验[M]. 北京:中国纺织出版社, 2002. 253 - 254.
- [4] 刘国良. 染整助剂应用测试[M]. 北京:中国纺织出版社, 2005. 209 - 222.